## <sup>®</sup> Pat ntschrift ® DE 41 29 545 C 1

(51) Int. Cl.5: C 07 C 39/16 C 08 G 64/24

C 08 G 64/42



**DEUTSCHES PATENTAMT** 

- P 41 29 545.5-44 (21) Akt nz ichen: Anmeldetag: 5. 9.91
- Offenlegungstag: Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 15. 4.93

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Schomäcker, Reinhard, Dipl.-Chem. Dr.; Weymans, Günther, Dipl.-Phys. Dr., Hable, Konrad, 5090 Leverkusen, DE

56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

- (54) Suspensionen von Bisphenolaten mit Kugelschalenmorphologie
- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Suspensionen von Bisphenolaten mit Kugelschalenmorphologie. Diese Suspensionen ermöglichen die in-situ optimierte Dosierung von Kettenabbrechern und Cobisphenolen bei der Herstellung von Polycarbonaten nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren.

## Beschreibung

Bei der Herstellung von Polycarbonaten hat sich das Zweiphasengrenzflächenverfahren technisch bewährt. Als kontinuierliches Verfahren hat es in der Regel den Nachteil, daß zur Beschleunigung der Reaktion und zur Verbesserung der Phasentrennung mehr Phosgen eingesetzt werden muß als für die Produktbilanz notwendig ist. Der Phosgen-Überschuß wird dann in der Synzusätzliches Kochsalz oder Alkalicarbonat-Verbindungen - abgebaut.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Phosgenüberschuß zu senken. Einige der Verbesserungsmaßnahmen beziehen sich auf den Einsatz spezieller Bisphe- 15 nolat-Lösungen. Weiterhin sind nach dem Stand der Technik eine Reihe unterschiedlicher Dosier-und Reaktionsvorschriften vorbeschrieben.

Zur Reduzierung von Monocarbonat-Resten werden in den EP 2 62 695 und EP 3 69 422 Maßnahmen be- 20 schrieben, in denen die aus Kettenabbrecher und Phosgen sich bildenden Monocarbonat-Oligomere unter anderem durch Nachdosierung des Kettenabbrechers vermieden werden können.

So beschreibt die DOS 23 05 144 ein Verfahren zur 25 kontinuierlichen Herstellung von Polycarbonaten, in dem die beiden reaktiven Phasen in Gegenwart von Aminen in einer Mischzone bei im wesentlichen Öl-in-Wasser-Emulsionsverhältnissen zusammengebracht und die Phosgenierung in einer Reaktionsstrecke nach 30 Vermischen abläuft. Spezielle strömungstechnische Anordnungen sollen dafür sorgen, daß die Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktion gesteigert wird. Nachteilig ist die große Menge wäßriger Phase, die Phosgen-Nebenreaktionen unterstützt.

Nach der DOS 23 53 939 sollen die Eigenschaften eines Polycarbonats, hergestellt nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren, durch Steuerung der Reaktion mit einer pH-Wert-Regelung verbessert werden können. Nachteilig ist der dabei eingesetzte Phosgenüber- 40 schuß. Das Verfahren ist außerdem nicht-kontinuierlich.

Nach der Lehre der EP 02 82 546 sollen Kondensate mit Chlorformyl-Endgruppen mit guter Phosgenausbeute dadurch nach dem Zweiphasengrenzflächen-Verfahren hergestellt werden können, daß man in eine vor- 45 gelegte organische Phase gleichzeitig eine stabile Diphenol-Wasser-Natronlauge-Suspension und Phosgen kontinuierlich einmischt und das Reaktionsprodukt anschließend isoliert. Während der Reaktion werden pH-Werte zwischen 2 und 5 eingestellt. Nachteilig sind tech- 50 nische Schwierigkeiten bei der Dosierung der Suspension und der geringe pH-Wert, der die Phosgenierungszeit erheblich erhöht. Maßnahmen für eine Polykondensation werden hier nicht beschrieben.

Aus der EP 02 63 432 ist zu erfahren, daß Kondensate 55 mit Chlorformyl-Endgruppen oder Polycarbonate aus wäßriger Diphenolatlösung und organischer Lösung dadurch hergestellt werden können, daß man bei pH-Werten zwischen 8 und 11, Temperaturen zwischen 15 und 50°C und einem Phosgenüberschuß von mindestens 10 60 Mol-% Phosgen in eine heterogene Mischung einmischt und die Phosgenierung unter gleichzeitigem Nachdosieren von Alkali- oder Erdalkaliaugen fortführt. Bevorzugte Phasenverhältnisse sind 0,4 bis 1 zu 1 Wasser-zu-Öl-Verhältnisse, wobei Wasser nachdosiert wird.

Aus der DOS 27 25 967 geht die Lehre hervor, daß es für die Phosgenausbeute eines kontinuierlichen Verfahrens günstig ist, wäßrige und organische Phase, die

Phosgen gelöst enthält, zunächst in einem Rohr zusammenzuführen und dann in einen Reaktor vom Tanktyp einzuführen. Die Verweilzeit in diesem Rohr sollte zwischen 0.5 und 15 Sekunden betragen. Der Phosgenüberschuß der Reaktion beträgt mindestens 10 Mol-%. Nachteilig ist der immer noch recht hohe Phosgenüberschuß. Außerdem hat das Verfahren den Nachteil, daß die Phosgenierung bei ungünstigen Phasenverhältnissen (Öl zu Wasser = 0,2 bis 1) stattfindet, damit die Trenthese in Form von Nebenprodukten - beispielsweise 10 nung der beiden Phasen nach Abschluß der Reaktion sicher möglich ist.

> Nach der EP 03 06 838 A2 wird die Phosgenierung unter Verwendung eines automatischen C1-Detektors in situ überwacht. Durch die Prozeßführung werden Schwankungen im Chemismus der Reaktion unterdrückt und die technischen Eigenschaften der Polycarbonate angeblich deutlich verbessert. Der Grundgedanke des Verfahrens besteht darin, nicht abreagiertes Diphenolat in den Prozeß zurückzuführen. Nachteilig sind allerdings die Phosgen-Nebenreaktionen, die sich auch in dieser Rückführungsmaßnahme äußern.

> Nach der EP 03 39 503 A2 ist bekannt, daß die Phosgen-Nebenreaktionen insbesondere dadurch erhöht werden, daß eine hohe Natronlauge-Anfangskonzentration vorliegt. In dieser Patenschrift wird daher die Diphenol-Natronlauge-Wasser-Lösung im Alkali-Hydroxy-Verhältnis von unter 2:1 (Alkalilauge-Unterschuß) mit der organischen Phasen zusammengeführt, wobei sich in dieser ersten Reaktionsstufe Oligomere mit Molekulargewicht zwischen 300 und 3000 g/mol bilden. Die Phasenverhältnisse Wasser zu Öl sind größer als 1. Außerdem sind die Phosgen-Nebenreaktionen immer noch recht ungünstig.

Aus der EP 03 04 691 A2 geht hervor, daß - aller-35 dings bei einem sehr hohen Phosgenüberschuß (20 bis 100 Mol-% Überschuβ) — im Zweiphasengrenzflächen-Verfahren eine feine Emulsion - erzielt durch hohe Mischleistung - für den Reaktionsverlauf günstig ist. Der hohe Phosgeneinsatz bewirkt eine gute Phasentrennung trotz intensiver Vermischung der Emulsion zu Beginn der Reaktion. Die Phosgenausbeute ist allerdings recht ungünstig.

In der WO 88/01 996 wird ein Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten aus Phosgen und Dihydroxyphenolen beschrieben. Das Einbringen spezieller Bisphenol-Suspensionen soll Phosgennebenreaktionen vermindern und den Prozeß leichter führbar machen. Dabei wird von einer Mischung aus kristallinen Bisphenol-A, Alkalilauge und Wasser in bestimmten Zusammensetzungen ausgegangen und aus dieser Mischung durch kräftiges Rühren eine über mindestens 30 Minuten stabile Suspension erzeugt, die zum Beispiel der Polycarbonat-Synthese kontinuierlich oder diskontinuierlich zugegeben wird. Bevorzugte Zusammensetzungen der Suspension sind 47,9 bis 52,0% Bisphenol-A, 52 bis 47,9% Wasser und 0,01 bis 0,2% Alkalilauge. Im allgemeinen sind darüber hinaus Zusammensetzungen zwischen 20 und 50% Bisphenol-A, 8 bis 16% Alkalilauge und 40 bis 70% Wasser einsetzbar. Übliche Phosgeniertemperaturen liegen zwischen 14 und 40°C. Die Suspensionen sind keine Feinstsuspensionen und die Zeit für ihre Herstellung ist, insbesondere beim Einsatz in einer kontinuierlichen Reaktion, zu lang, da die kristallinen Bisphenol-A-Teilchen zunächst in der Suspension "angelöst" werden müssen.

In der US 44 47 655 wird ein spezielles Reinigungsverfahren für Bisphenol-A beschrieben, welches das Waschen von Bisphenol-A-Suspensionen mit einem organischen Waschmittel in einer kontinuierlichen, mehrbödigen Gegenstrom-Extraktionskolonne lehrt. Hier wird hihsichtlich der Suspensionen darauf hingewiesen, daß das Wasser zu Bisphenol-A Verhältnis für die Wäsche keine Rolle spielen soll. Die Suspensionen werden hergestellt, indem — ausgehend von einer Bisphenol-Schmelze — Wasser geringer Temperatur unter Einrühren eingegeben wird, so daß die Mischung auf Temperaturen von 60 bis 70°C gekühlt wird, und sich anschließend Kristalle aus der wäßrigen Lösung durch weiteres Abkühlen bilden, die der beschriebenen Reinigung unterzogen werden können.

Bisphenolat-Suspensionen haben nach der AT 3 41 225 Vorteile beim Einsatz als wäßrige Lösungen in der Zweiphasengrenzflächenreaktion, weil mit ihnen 15 Polycarbonate hohe Rohstoffausbeute und guter Qualität erzielt werden können. Darüber hinaus haben diese Suspensionen den Vorteil, daß nur wenig Wasser bei der Reaktion eingesetzt wird.

Beim Einsatz von Suspensionen ist es nicht immer 20 einfach, den Kettenabbrecher im geeigneten Moment zu dosieren. Die Reaktion ist entweder schon recht weit fortgeschritten oder es gibt aufgrund inhomogener Verteilung der Suspensionsteilchen noch nicht abreagiertes Bisphenolat.

Überraschend wurde gefunden, daß diese Nachteile vermieden werden können, wenn man ein Bisphenol mit Kettenabbrecher und/oder mit einem anderen Bisphenol nach dem Prinzip der auf das Löslichkeitsprodukt der Einsatzstoffe abgestimmten Fällung zusammenbringt und in der Zweiphasengrenzflächenreaktion als wäßrige Suspension oder als wasserfreie Phenolatteilchen für die Herstellung von Polycarbonaten einsetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Suspensionen von Bisphenolaten mit wenigstens teilweiser Kugelschalenmorphologie, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) eine zwischen 50 und 90°C warme, bei dieser Temperatur gesättigte Lösung aus einem Bisphe- 40 nol in Natronlauge und Wasser,
- b) mit einer zwischen 10 und 50°C warmen, feinen Suspension eines anderen Alkali-Bisphenolats oder Alkalimonophenolats als Kettenabbrecher, wobei höchstens 50% des eingesetzten Bisphenols oder 45 des Kettenabbrechers in der wäßrigen Phase gelöst sind,
- c) unter intensivem Mischen bei Vermeidung von Temperaturen oberhalb 50°C zusammenbringt, wobei die Mengenverhältnisse a) und b) so gewählt 50 sind, daß aufgrund des Abkühlens aus der Lösung a) Bisphenolat ausfällt.

Diese erfindungsgemäßen Suspensionen können entweder unmittelbar zur Polycarbonat-Herstellung eingesetzt werden oder durch Entfernung von Wasser zu speziellen Bisphenolat-Teilchen mit Kugelschalen-Morphologie aufgearbeitet werden, welche anschlie-Bend ebenfalls zur Herstellung von Polycarbonaten verwendet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Aufarbeitung der erfindungsgemäßen Suspensionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die erfindungsgemäßen Suspensionen entwässert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Ver- 65 wendung der erfindungsgemäßen Suspensionen zur Herstellung von Polycarbonaten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Ver-

wendung der Bisphenolat-Teilchen mit Kugelschalenmorphologie für die Herstellung von Polycarbonaten.

Geeignete Diphenole sind solche der Formel HO—Z-OH, in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 45 5 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische Reste oder cycloatliphatische Reste oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann. Beispiele sind Hydrochinon,

Resorcin,
Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, alpha,alpha'-Bis-(hydroxyphenyl)

alpha.alpha'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete andere Diphenole sind z. B. in den US-PS 30 28 365, 29 99 835, 31 48 172, 32 75 601, 29 91 273, 32 71 367, 30 62 781, 29 70 131 und 29 99 846, in den DOS 15 70 703, 20 63 050, 20 63 052, 22 11 956, der französischen Patentschrift 15 61 518 und in der DE-OS 38 33 953 (Le A 26 397) beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A)

30 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan (TMBPA)

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-Z)

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (HIP-Bisphenol).

Geeignete Kettenabbrecher sind bekannte monofunktionelle phenolische Verbindungen, insbesondere para-tertiär-Butylphenol sowie Alkylphenol-Kettenabbrecher, in denen der Alkyl-Rest aus 8 oder 9 C-Atomen besteht und verzweigt ist.

Die Suspension von Monophenolatsalzen sind nach bekannten Verfahren erhältlich. Auch die Diphenolat-Suspensionen sowie die Diphenolat-Lösungen sind nach dem Stand der Technik erhältlich.

Beim Verfahrensschritt b) handelt es sich um eine Suspension eines anderen Bisphenols als das in a) oben beschriebene oder um eine Suspension eines nicht gut wasserlöslichen Kettenabbrechers, wobei die Suspension nach dem Stand der Technik nach bekannten Verfahren - beispielsweise durch direktes Zusammenführen von wäßriger Natronlauge mit Bisphenol-Schmelze oder durch Einmischen von feinem Bisphenol-Pulver in wäßrige Natronlauge - hergestellt wurde. Wesentlich ist eine möglichst feine und gleichmäßige Teilchenverteilung. Nach bekannter Herstellung einer solchen Suspension wird diese bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C, bevorzugt 20 bis 40°C vorgelegt. Die Konzentration an eingesetztem Kettenabbrecher oder Bisphenol in dieser Suspension - bezogen auf die Gesamtmasse der Suspension – wird so gewählt, daß höchstens 50%, 60 bevorzugt höchstens 30%, insbesondere nicht mehr als 10%, des eingesetzten Bisphenols oder Kettenabrechers in der wäßrigen Phase gelöst sind, das heißt, die Löslichkeitsgrenze wird hinsichtlich der Konzentration mindestens um den Faktor 2 überschritten.

In der Maßnahme c) wird nun eine gewünschte Menge an Bisphenolat-Lösung gemäß Maßnahme a) in eine gewünschte, vorgegebene Menge der Suspension gemäß Maßnahme b) unter intensivem Mischen und unter

Vermeidung von Temperaturen oberhalb 50°C - gegebenenfalls durch intensives Kühlen - zusammengeführt. Dabei fällt Bisphenolat der Lösung a) aus der Mischung der Lösungen a) und b) aus.

Die Einsatzverhältnisse werden so gewählt, daß wenigstens 10% der Suspensionskeime der Lösung b) als Fällkeime für die ausfallenden Bisphenol-Teilchen der Lösung a) wirken, was durch die Temperaturführung und das Mischen gemäß Maßnahme c) erreicht wird. Dies kann gegebenenfalls durch Erhöhung oder Ernied- 10 rigung der Mischleistung zusätzlich optimiert werden. Im allgemeinen liegen die Mischleistungen zwischen 0,5 und 2 Watt/l, bevorzugt bei mehr als 1 Watt/Liter.

Diese Misch-Suspension wird im allgemeinen unter mit einer organischen Lösung, in der Phosgen enthalten ist, zur Polycarbonat-Reaktion zusammengebracht, wobei die organische Lösung bevorzugt aus Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Monochlorbenzol oder Gemischen aus beiden besteht und die Lösung pro Mol Bis- 20 phenol-A zwischen 1,05 Mol und 1,35 Mol, bevorzugt weniger als 1,25 Mol Phosgen enthält. Nach der Phosgenierung wird die Lösung unter Zugabe bekannter Katalysatoren, Kettenabbrecher und weiterer Natronlauge in bekannten Mengen zu Polycarbonat abreagiert und 25 dieses aus der Emulsion in bekannter Weise isoliert.

Die Mengenverhältnisse der Lösungen a) und b) richten sich nach dem gewünschten Polycarbonat, welches aus der Mischsuspension oder den entwässerten Mischsuspensions-Teilchen hergestellt werden soll.

Zur Herstellung eines Polycarbonats mit vorgegebenem Molekulargewicht gibt man den im wesentlichen wasserunlöslichen Kettenabbrecher in der Lösung b) vor und führt die benötigte molare Menge des einzusetzenden Bisphenols in Lösung a) - gesteuert durch die 35 getrennt wurde. Mengenverhältnisse a) zu b) - in Maßnahme c) zusammen. Polycarbonate haben hier im allgemeinen Molekulargewichte Mw zwischen 15 000 g/mol 200 000 g/mol, bevorzugt 18 000 g/mol und 40 000 g/mol. Ihre Einheitlichkeiten Un=Mw/Mn - 1 können zwischen 0,2 und 5, bevorzugt zwischen 0,2 und 3, insbesondere zwischen 0,3 und 2 liegen. Der Synthese kann an geeigneten, bekannten Stellen auch Verzweiger zugegeben werden.

Zur Herstellung von Blockpolycarbonaten werden 45 die Mengenverhältnisse a) zu b) so gewählt, daß b) das schlechter lösliche Bisphenol in den benötigten Mengen enthält und a) das leichter lösliche.

Die erfindungsgemäße Suspension kann direkt - das heißt mit teilweise gelösten Bisphenolen/Kettenabbre- 50 chern der Lösungen a) und b) - in der Polycarbonat-Synthese eingesetzt werden.

Man kann aber auch nach bekannten Verfahren zunächst die Suspensionsteilchen abfiltrieren, entwässern und anschließend diese Teilchen für die Polycarbonat- 55 Reaktion - gegebenenfalls in Wasser kurzfristig suspendiert - verwenden. Dies erfolgt zusammen mit einer organischen Lösung mit Phosgen. Das Polycarbonat wird dann durch Filtration der Kochsalzpartikel und anschließende Fällung oder Verdampfung isoliert.

Die Bisphenolatteilchen können sowohl kontinuierlich wie diskontinuierlich zur Polycarbonat-Herstellung eingesetzt werden. Die separate Zugabe von Kettenabbrechern ist im allgemeinen nicht erforderlich. Die erhältlichen Polycarbonate haben die üblichen bekannten 65 Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten im Bereich der Optik und Elektrotechnik.

In einem 1-1-Laborreaktor mit Blattrührer wurde das nachfolgende Beispiel durchgeführt. Der Reaktor ist mit einem Kühlmantel versehen, über den bei Bedarf die Reaktionswärme abgeführt werden kann. Angeschlossen an den Reaktor ist ein temperierbares Vorratsgefäß, aus dem wäßrige NaBPA-Lösung schlagartig in den Reaktor dosiert werden kann.

In den Reaktor wurden 220 g Methylenchlorid und 220 g Monochlorbenzol vorgelegt und 35,6 g (0,36 mol) Phosgen unter starkem Rühren bei Raumtemperatur

Im Vorratsgefäß wurden 200 g Wasser, 68,5 g BPA Beibehaltung eines geringen Mischleistungseintrages 15 (0,3 mol) und 24,4 g NaOH (0,61 mol) auf ca. 80°C erwärmt und intensiv gemischt, bis eine homogene Lösung entstand. In einem weiteren Vorratsgefäß wurde eine Suspension auf 15 g Wasser und 1,85 g Isooctylphenol (0,009 mol) angerührt und bei 40°C vorgelegt. Die Bisphenolat-Lösung wurde unter starkem Rühren (1,4 MBit/Liter) und unter Kühlen des weiteren Vorratsgefäßes in dieses eingerührt, dabei fiel Bisphenolat zum Teil auf den Kettenabbrecher-Suspensionsteilchen, zum Teil als feiner Niederschlag, aus.

Diese wäßrige Suspension wurde unter starkem Rühren schlagartig in den Reaktor dosiert. Die Temperatur der entstehenden Emulsion stieg während der Phosgenierung auf ca. 50 bis 53°C. Nach zehn Minuten wurden 3,2 g 25%ige NaOH (0,02 mol) nachdosiert. Nach 30 Minuten wurden 1,36 g 5%ige N-Ethylpiperidin-Lösung in Methylenchlorid und 19,2 g 50%ige NaOH (0,24 mol) zugegeben. Die Temperatur wurde bei 30°C gehalten. Nach weiteren 10 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, indem der Rührer abgestellt und die Emulsion

Analyse: Molekulargewicht des Polycarbonats: Mn = 16 000 g/mol, BPA-Gehalt der Mutterlauge: 1 ppm, Carbonat-Gehalt der Mutterlauge (wäßrige Phase): 0,6%. Die Reaktionsführung ergab eine hohe Phosge-40 nausbeute und eine gut trennbare Emulsion.

## Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von Suspensionen von Bisphenolaten mit wenigstens teilweiser Kugelschalenmorphologie, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) eine zwischen 50 und 90°C warme, bei dieser Temperatur gesättigte Lösung aus einem Bisphenol in Natronlauge und Wasser,
  - b) mit einer zwischen 10 und 50°C warmen, feinen Suspension eines anderen Alkali-Bisphenolats oder Alkalimonophenolats als Kettenabbrecher, wobei höchstens 50% des eingesetzten Bisphenols oder des Kettenabbrechers in der wäßrigen Phase gelöst sind,
  - c) unter intensivem Mischen bei Vermeidung von Temperaturen oberhalb 50°C zusammenbringt, wobei die Mengenverhältnisse a) und b) so gewählt sind, daß aufgrund des Abkühlens aus der Lösung a) Bisphenolat ausfällt.
- 2. Verfahren zur Aufarbeitung der nach Anspruch 1 erhaltenen Suspensionen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese entwässert.
- 3. Verwendung der nach Anspruch 1 erhaltenen Suspensionen zur Herstellung von Polycarbonaten. 4. Verwendung der nach Anspruch 2 erhaltenen Bisphenolat-Teilchen für die Herstellung von Poly-

,

- Leerseite -